

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 816 452**

(51) Int. Cl.:

D06M 10/02 (2006.01)
D06M 10/00 (2006.01)
D06M 10/06 (2006.01)
D06M 101/20 (2006.01)
D06M 15/572 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2013 PCT/US2013/050468**
(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14058494**
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2013 E 13845989 (6)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 2877625**

(54) Título: **Nueva fibra de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) y método de producción**

(30) Prioridad:

**27.07.2012 US 201261676398 P
12.03.2013 US 201313795167**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2021

(73) Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

(72) Inventor/es:

**ARDIFF, HENRY GERARD;
KLEIN, RALF;
YOUNG, JOHN ARMSTRONG y
TAM, THOMAS**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 816 452 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nueva fibra de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) y método de producción

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a procedimientos para preparar fibras revestidas y tratadas, y materiales compuestos producidos a partir de las mismas.

Descripción de la técnica relacionada

Son bien conocidos los artículos resistentes a la balística fabricados a partir de materiales compuestos que comprenden fibras sintéticas de alta resistencia. Se conocen muchos tipos de fibras de alta resistencia, y cada tipo de fibra tiene sus propias características y propiedades únicas. En este sentido, una característica definitoria de una fibra es la capacidad de la fibra para unirse o adherirse a revestimientos superficiales, tales como revestimientos de resina. Por ejemplo, las fibras de polietileno de peso molecular ultra alto son inertes por naturaleza, mientras que las fibras de aramida tienen una superficie de alta energía que contiene grupos funcionales polares. Por consiguiente, las resinas exhiben en general una afinidad más fuerte por las fibras de aramida en comparación con las fibras de UHMWPE inertes. No obstante, también se sabe en general que las fibras sintéticas son propensas por naturaleza a la acumulación de estática y, por lo tanto, requieren típicamente la aplicación de un acabado superficial de la fibra para facilitar el procesamiento adicional en materiales compuestos útiles. Los acabados de las fibras se emplean para reducir la acumulación de electricidad estática y, en el caso de fibras no retorcidas y no enredadas, para ayudar a mantener la cohesión de las fibras y evitar que se enreden. Los acabados también lubrican la superficie de la fibra, protegiendo a la fibra del equipo y protegiendo al equipo de la fibra.

La técnica enseña muchos tipos de acabados superficiales de fibras para su uso en diversas industrias. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.275.625, 5.443.896, 5.478.648, 5.520.705, 5.674.615, 6.365.065, 6.426.142, 6.712.988, 6.770.231, 6.908.579 y 7.021.349, que enseñan composiciones de acabado de hilatura para fibras hiladas. Sin embargo, los acabados superficiales de fibras típicos no son universalmente deseables. Una razón notable es que el acabado superficial de las fibras puede interferir con la adhesión interfacial o la unión de los materiales aglutinantes poliméricos en las superficies de las fibras, incluidas las superficies de las fibras de aramida. La fuerte adherencia de los materiales aglutinantes poliméricos es importante en la fabricación de telas resistentes a la balística, especialmente materiales compuestos no tejidos tales como los materiales compuestos no tejidos SPECTRA SHIELD®, producidos por Honeywell International Inc. de Morristown, Nueva Jersey. Una adhesión insuficiente de los materiales aglutinantes poliméricos sobre las superficies de las fibras puede reducir la resistencia de la unión fibra-fibra y la fuerza de la unión fibra-aglutinante y, por lo tanto, provocar que las fibras unidas se desprendan unas de otras y/o que el aglutinante se separe de las superficies de las fibras. También se reconoce un problema de adherencia similar cuando se intenta aplicar composiciones poliméricas protectoras sobre telas tejidas. Esto afecta negativamente a las propiedades de resistencia a la balística (rendimiento antibalístico) de tales materiales compuestos, y puede dar como resultado un fallo catastrófico del producto.

El documento US 2003/0199215 describe laminados de tela tejida que tienen una resistencia superior a la penetración de proyectiles balísticos. El documento US 7.964.518 describe materiales resistentes a la balística que tienen una resistencia mejorada y pesos más ligeros. La solicitud de patente internacional WO 2013/103400 describe materiales compuestos fibrosos resistentes a la balística de alto rendimiento. El documento US 5.183.701 describe artículos que consisten en poliolefinas altamente orientadas que tienen un peso molecular ultra alto mayor que 600.000 g/mol que tienen buenas propiedades humectantes y adhesivas.

Se sabe por las solicitudes de patente internacional WO2013/074182, WO2013/101308, WO2013/085581, WO2013/036448, WO2013/036522, WO2013/103400 y WO2013/101309 que la fuerza de unión de un material aplicado sobre una fibra mejora cuando se une directamente con las superficies de la fibra en lugar de aplicarse sobre un acabado de la fibra. Tal aplicación directa se posibilita retirando de las fibras al menos parcialmente el acabado superficial de las fibras preexistente antes de aplicar el material, tal como un material aglutinante polimérico, sobre las fibras y antes de unir las fibras como capas de fibras o tejidos.

También se sabe de las solicitudes anteriores en tramitación con la presente que las superficies de las fibras pueden tratarse con diversos tratamientos superficiales, tales como un tratamiento con plasma o un tratamiento corona, para mejorar la energía superficial en las superficies de las fibras y mejorar de este modo la capacidad de un material para adherirse a la superficie de las fibras. Los tratamientos superficiales son particularmente eficaces cuando se realizan directamente sobre superficies de fibra expuestas en lugar de sobre un acabado de la fibra. La retirada del acabado y el tratamiento superficial combinados reducen la tendencia de las fibras a deslaminarse unas de otras y/o deslaminarse de los revestimientos superficiales de las fibras cuando se emplean dentro de un material compuesto resistente a balística. Sin embargo, se sabe que los efectos de tales tratamientos superficiales tienen una vida útil. Con el tiempo, la energía superficial añadida decréce y la superficie tratada regresa finalmente a su nivel de dinas original. Este deterioro del tratamiento es particularmente significativo cuando las fibras tratadas no se fabrican inmediatamente en materiales compuestos, sino que se almacenan para su uso futuro. Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de un

método para conservar el tratamiento superficial y, por lo tanto, aumentar la vida útil de las fibras tratadas.

Compendio de la invención

La invención proporciona un procedimiento que comprende:

- 5 a) proporcionar una o más fibras altamente orientadas, teniendo cada una de dichas fibras altamente orientadas una tenacidad mayor que 27 g/denier y teniendo al menos algunas áreas superficiales expuestas que están al menos parcialmente exentas de un acabado superficial de fibra;
- b) tratar las superficies de las fibras expuestas en condiciones eficaces para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras, comprendiendo dichas condiciones un tratamiento corona o un tratamiento con plasma; y
- 10 c) aplicar un revestimiento protector sobre al menos una parte de las superficies de las fibras tratadas para formar de este modo fibras tratadas revestidas, en donde el revestimiento protector comprende 3% en peso o menos en base al peso de la fibra más el peso del revestimiento protector, y en donde el revestimiento protector se aplica a fibras individuales.

También se proporcionan materiales compuestos fibrosos producidos a partir de dicho procedimiento.

Breve descripción de los dibujos

- 15 La Figura 1 es una representación gráfica del rendimiento de la firma de la cara posterior ambiental para los Ejemplos 1-11 según los datos de las Tablas 1 y 2.

La Figura 2 es una representación gráfica del rendimiento de la firma de la cara posterior ambiental para los Ejemplos 1-11 que refleja las diferencias en el tratamiento de la fibra y el tiempo de procesamiento de la fibra entre sí.

Descripción detallada de la invención

- 20 Se proporciona un procedimiento para tratar y revestir fibras altamente orientadas y de alta resistencia. Como se emplea en la presente memoria, las fibras "altamente orientadas", también denominadas hilos altamente orientados, son fibras (o hilos) que se han sometido a una o más etapas de estiramiento que han dado como resultado la fabricación de fibras que tienen una tenacidad mayor que 27 g/denier. Se describe un procedimiento deseable para producir fibras estiradas, incluidas fibras altamente orientadas, en las solicitudes de patente internacional WO2011/137045 y WO2013/003259. Como se describe en dichas publicaciones, una fibra (hilo) altamente orientada se produce típicamente a partir de un procedimiento de hilado en gel, y se distingue de una fibra "parcialmente orientada" (alternativamente "hilo parcialmente orientado") en que una fibra altamente orientada se ha sometido a una operación posterior al estiramiento y, en consecuencia, tiene una mayor tenacidad de la fibra que una fibra parcialmente orientada. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 6.969.553 y 7.370.395, 7.344.668, 8.747.715 y 9.365.953, que describen operaciones posteriores al estiramiento que se llevan a cabo en hilos/fibras parcialmente orientados para formar hilos/fibras altamente orientados. En el contexto de la presente invención, una fibra (hilo) altamente orientada tiene una tenacidad de fibra mayor que 27 g/denier, mientras que una fibra (hilo) parcialmente orientada tiene una tenacidad de fibra menor que o igual a 27 g/denier. Se proporciona un procedimiento donde todas las etapas de estiramiento de las fibras se completan preferiblemente antes de que las fibras se revistan con un revestimiento protector.
- 35 Como se emplea en la presente memoria, el término "tenacidad" hace referencia a la tensión de tracción expresada como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de una muestra no sometida a tensión, y se mide mediante la norma ASTM D2256. El "módulo inicial" de una fibra es la propiedad de un material representativa de su resistencia a la deformación. El término "módulo de tracción" hace referencia a la relación entre el cambio de tenacidad, expresado en gramos-fuerza por denier (g/d) al cambio de deformación, expresado como una fracción de la longitud original de la fibra (pulg/pulg). Para definir más la invención, una "fibra" es un cuerpo alargado cuya dimensión de longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de ancho y espesor. Las secciones transversales de las fibras para uso en esta invención pueden variar ampliamente, y pueden ser circulares, planas u oblongas en sección transversal. Por tanto, el término "fibra" incluye filamentos, cintas, tiras y similares que tienen una sección transversal regular o irregular, pero se prefiere que las fibras tengan una sección transversal sustancialmente circular. Como se emplea en la presente memoria, el término "hilo" se define como una sola hebra que consta de múltiples fibras. Una sola fibra puede formarse a partir de un solo filamento o de múltiples filamentos. Una fibra formada a partir de un solo filamento se denomina en la presente memoria fibra de "un solo filamento" o fibra "monofilamento", y una fibra formada a partir de una pluralidad de filamentos se denomina en la presente memoria fibra "multifilamento".
- 50 Normalmente se aplica un acabado superficial de fibra a todas las fibras para facilitar su procesabilidad. Para permitir el tratamiento directo de plasma o corona de las superficies de las fibras, es necesario que los acabados superficiales de las fibras existentes se retiren al menos parcialmente de las superficies de las fibras y, preferiblemente, se retiren sustancialmente por completo de todas o algunas de las superficies de las fibras de algunas o todas las fibras componentes que formarán un material compuesto fibroso. Esta retirada del acabado de la fibra también servirá para mejorar la fricción fibra-fibra y para permitir la unión directa de resinas o materiales aglutinantes poliméricos a las superficies de la fibra, aumentando así la resistencia de la unión fibra-revestimiento.
- 55

La retirada al menos parcial del acabado superficial de la fibra comenzará lo más preferiblemente una vez que se hayan completado todas las etapas de tracción/estiramiento de la fibra. La etapa de lavar las fibras o retirar de otro modo el acabado de la fibra retirará suficiente acabado de la fibra para que al menos parte de la superficie de la fibra subyacente quede expuesta, aunque se debe esperar que diferentes condiciones de retirada retiren diferentes cantidades del acabado. Por ejemplo, factores tales como la composición del agente de lavado (p.ej., agua), los atributos mecánicos de la técnica de lavado (p.ej., la fuerza del agua que contacta con la fibra; la agitación de un baño de lavado, etc.) afectarán a la cantidad de acabado que se retira. Para los fines de la presente memoria, un procesamiento mínimo para lograr una retirada mínima del acabado de la fibra expondrá generalmente al menos el 10% del área superficial de la fibra. Preferiblemente, el acabado superficial de la fibra se retira de modo que las fibras estén predominantemente exentas de un acabado superficial de la fibra. Como se emplea en la presente memoria, las fibras que están "predominantemente exentas" de un acabado superficial de la fibra son fibras a las que se ha retirado al menos el 50% en peso de su acabado, más preferiblemente al menos aproximadamente el 75% en peso de su acabado. Se prefiere incluso más que las fibras estén sustancialmente exentas de un acabado superficial de la fibra. Las fibras que están "sustancialmente exentas" de un acabado de la fibra son fibras a las que se les ha retirado al menos aproximadamente el 90% en peso de su acabado, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 95% en peso de su acabado, exponiendo así al menos aproximadamente el 90% o al menos aproximadamente el 95% del área superficial de la fibra que estaba previamente cubierta por el acabado superficial de la fibra. Lo más preferiblemente, cualquier acabado residual estará presente en una cantidad menor o igual a aproximadamente 0,5% en peso en base al peso de la fibra más el peso del acabado, preferiblemente menor o igual a aproximadamente 0,4% en peso, más preferiblemente menor o igual a aproximadamente 0,3% en peso, más preferiblemente menor o igual a aproximadamente 0,2% en peso y lo más preferiblemente menor o igual a aproximadamente 0,1% en peso en base al peso de la fibra más el peso del acabado.

Dependiendo de la tensión superficial de la composición de acabado de la fibra, un acabado puede exhibir una tendencia a distribuirse sobre la superficie de la fibra, incluso si se retira una cantidad sustancial del acabado. Por tanto, una fibra que está predominantemente exenta de un acabado superficial de fibra puede tener todavía una parte de su área superficial cubierta por una capa muy fina del acabado de fibra. Sin embargo, este acabado de fibra remanente existirá típicamente como parches residuales de acabado en lugar de un revestimiento continuo. Por consiguiente, una fibra que tiene superficies que están predominantemente exentas de un acabado superficial de fibra preferiblemente tiene su superficie al menos parcialmente expuesta y no cubierta por un acabado de fibra, donde preferiblemente menos que 50% del área superficial de la fibra está cubierta por un acabado superficial de fibra. Cuando la retirada del acabado de la fibra ha dado como resultado que menos que el 50% del área superficial de la fibra esté cubierta por un acabado superficial de la fibra, el material de revestimiento protector estará en contacto directo con más que 50% del área superficial de la fibra.

Lo más preferido es que el acabado de la superficie de las fibras se retire sustancialmente por completo de las fibras y las superficies de las fibras queden sustancialmente expuestas completamente. En este sentido, una retirada sustancialmente completa del acabado de la superficie de la fibra es la retirada de al menos aproximadamente 95%, más preferiblemente al menos aproximadamente 97,5% y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 99,0% de retirada del acabado superficial de la fibra, y por lo que la superficie de la fibra está expuesta al menos aproximadamente un 95%, más preferiblemente expuesta al menos aproximadamente un 97,5% y lo más preferiblemente expuesta al menos aproximadamente un 99,0%. Idealmente, se retira el 100% del acabado superficial de la fibra, exponiendo así el 100% del área superficial de la fibra. Despues de la retirada del acabado superficial de la fibra, también se prefiere que las fibras sean despojadas de cualquier partícula de acabado retirada antes de la aplicación de un material aglutinante polimérico, resina u otro adsorbato sobre las superficies de la fibra expuestas. Como el procesamiento de las fibras para lograr una retirada mínima del acabado de la fibra expondrá generalmente al menos aproximadamente el 10% del área superficial de la fibra, una fibra comparable que no haya sido lavada o tratada de manera similar para retirar al menos una parte del acabado de la fibra tendrá menos que 10% del área superficial de la fibra expuesta, con cero por ciento de exposición de la superficie o sustancialmente sin exposición de la superficie de la fibra.

Cualquier método conocido convencionalmente para retirar los acabados superficiales de las fibras es útil dentro del contexto de la presente invención, incluyendo medios de técnicas tanto mecánicas como químicas. El método necesario depende generalmente de la composición del acabado. Por ejemplo, en la realización preferida de la invención, las fibras se revisten con un acabado que se puede lavar solo con agua. Normalmente, un acabado de la fibra comprenderá una combinación de uno o más lubricantes, uno o más emulsionantes no iónicos (tensioactivos), uno o más agentes antiestáticos, uno o más agentes humectantes y cohesivos y uno o más compuestos antimicrobianos. Las formulaciones de acabado preferidas en la presente memoria se pueden lavar solo con agua. También pueden emplearse medios mecánicos junto con un agente químico para mejorar la eficacia de la retirada química. Por ejemplo, la eficacia de la retirada del acabado utilizando agua desionizada puede mejorarse manipulando la fuerza, la dirección, la velocidad, etc. del procedimiento de aplicación del agua.

Lo más preferiblemente, las fibras se lavan y/o aclaran con agua, preferiblemente utilizando agua desionizada, con un secado opcional de las fibras después del lavado, sin utilizar ningún otro producto químico. En otras realizaciones en las que el acabado no es soluble en agua, el acabado puede retirarse o lavarse con, por ejemplo, un limpiador abrasivo, un limpiador químico o un limpiador enzimático. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.573.850 y 5.601.775 enseñan hacer pasar hilos a través de un baño que contiene un tensioactivo no iónico (HOSTAPUR® CX, disponible en el mercado en Clariant Corporation de Charlotte, N.C.), fosfato trisódico e hidróxido de sodio, seguido de un aclarado de

las fibras. Otros agentes químicos útiles incluyen no exclusivamente alcoholes, tales como metanol, etanol y 2-propanol; hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como ciclohexano y tolueno; disolventes clorados tales como diclorometano y triclorometano. El lavado de las fibras también retirará cualquier otro contaminante de la superficie, lo que permitirá un contacto más íntimo entre la fibra y la resina u otro material de revestimiento.

- 5 Los medios preferidos utilizados para limpiar las fibras con agua no pretenden ser limitantes, excepto por la capacidad de retirar sustancialmente el acabado superficial de las fibras. En un método preferido, la retirada del acabado se logra mediante un procedimiento que comprende hacer pasar una red o matriz continua de fibras generalmente paralelas a través de boquillas de agua a presión para lavar (o aclarar) y/o retirar físicamente el acabado de las fibras. Las fibras se pueden remojar opcionalmente en un baño de agua antes de hacer pasar las fibras a través de dichas boquillas de agua a presión, y/o remojar después de hacer pasar las fibras a través de las boquillas de agua a presión, y también se pueden aclarar opcionalmente después de cualquiera de dichas etapas de remojo opcionales haciendo pasar las fibras a través de boquillas adicionales de agua a presión. Las fibras lavadas/empapadas/aclaradas preferiblemente también se secan después de que se haya completado el lavado/remojo/aclarado. El equipo y los medios utilizados para lavar las fibras no pretenden ser limitantes, excepto que deben ser capaces de lavar fibras/hilos multifilamento individuales en lugar de telas, es decir, antes de que sean tejidos o formados en capas o láminas de fibras no tejidas.

Después de que se retira el acabado superficial de la fibra en el grado deseado (y se seca, si es necesario), las fibras se someten a un tratamiento corona o un tratamiento con plasma que es eficaz para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras. También se ha reconocido que aplicar un revestimiento protector sobre las fibras después de la retirada del acabado superficial de la fibra es beneficioso para las fibras incluso si no han sido tratadas posteriormente o si las superficies de las fibras expuestas se tratan con un tratamiento que no altera la energía superficial de la fibra. Esto se debe a que, en general, se sabe que las fibras sintéticas son propensas por naturaleza a la acumulación de estática, y necesitan alguna forma de lubricación para mantener la cohesión de la fibra. El revestimiento protector proporciona suficiente lubricación a la superficie de la fibra, protegiendo así a la fibra del equipo y protegiendo al equipo de la fibra. También reduce la acumulación de estática y facilita el procesamiento posterior en materiales compuestos útiles. Por consiguiente, los tratamientos superficiales de la fibra que no alteran la energía superficial de la fibra y no tienen riesgo de envejecimiento o deterioro por el tratamiento también están dentro del alcance de la invención, ya que el revestimiento protector tiene numerosos beneficios.

Tanto un tratamiento con plasma como un tratamiento corona modificarán las fibras en las superficies de las fibras, mejorando así la unión de un revestimiento protector aplicado posteriormente sobre las superficies de las fibras. La retirada del acabado de la fibra permite que estos procedimientos adicionales actúen directamente sobre la superficie de la fibra y no sobre el acabado superficial de la fibra o sobre los contaminantes de la superficie. El tratamiento con plasma y el tratamiento corona son particularmente deseables para optimizar la interacción entre la masa de la fibra y los revestimientos superficiales de la fibra para mejorar el anclaje del revestimiento protector y revestimientos aglutinantes poliméricos/resinosos (matriz polimérica/resinosa) aplicados posteriormente a las superficies de las fibras.

35 El tratamiento corona es un procedimiento en el que las fibras, típicamente en una red o en una matriz continua de fibras, se hacen pasar a través de una estación de descarga de corona, haciendo pasar de este modo las fibras a través de una serie de descargas eléctricas de alto voltaje que mejoran la energía superficial de las superficies de las fibras. Además de mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras, un tratamiento corona también puede picar y raspar la superficie de la fibra, tal como quemando pequeñas picaduras o agujeros en la superficie de la fibra, y también puede introducir grupos funcionales polares en la superficie al oxidar parcialmente la superficie de la fibra. Cuando las fibras tratadas con corona son oxidables, el grado de oxidación depende de factores tales como la potencia, el voltaje y la frecuencia del tratamiento corona. El tiempo de residencia dentro del campo de descarga de corona también es un factor, y este puede ser manipulado por el diseño del tratador de corona o por la velocidad de línea del procedimiento. Están disponibles unidades de tratamiento corona adecuadas, por ejemplo, en Enercon Industries Corp., Menomonee Falls, Wis., en Sherman Treaters Ltd, Thame, Oxon., Reino Unido, o en Softal Corona & Plasma GmbH & Co de Hamburgo, Alemania.

50 En una realización preferida, las fibras se someten a un tratamiento corona de aproximadamente 2 vatios/0,093 m²/min a aproximadamente 100 vatios/0,093 m²/min (aproximadamente 2 vatios/pie²/min a aproximadamente 100 vatios/pie²/min), más preferiblemente de aproximadamente 5 vatios/0,093 m²/min a aproximadamente 50 vatios/0,093 m²/min (aproximadamente 5 vatios/pie²/min a aproximadamente 50 vatios/pie²/min), y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 vatios/0,093m²/min a aproximadamente 50 vatios/0,093 m²/min (aproximadamente 20 vatios/pie²/min a aproximadamente 50 vatios/pie²/min). También son útiles tratamientos corona de energía más baja, de aproximadamente 1 vatio/0,093m²/min a aproximadamente 5 vatios/0,093 m²/min (aproximadamente 1 vatio/pie²/min a aproximadamente 5 vatios/pie²/min), pero pueden ser menos eficaces.

55 En un tratamiento con plasma, las fibras se hacen pasar a través de una atmósfera ionizada en una cámara que está llena de un gas inerte o no inerte, tal como oxígeno, argón, helio, amoníaco u otro gas inerte o no inerte apropiado, incluidas combinaciones de los gases anteriores, para poner en contacto de este modo las fibras con una combinación de moléculas neutras, iones, radicales libres, así como luz ultravioleta. En las superficies de las fibras, las colisiones de las superficies con partículas cargadas (iones) dan como resultado tanto la transferencia de energía cinética como el intercambio de electrones, etc., mejorando de este modo la energía superficial de las superficies de las fibras. Las colisiones entre las superficies y los radicales libres darán como resultado reordenamientos químicos similares. Los

cambios químicos en el sustrato de la fibra también son causados por el bombardeo de la superficie de la fibra por la luz ultravioleta que es emitida por los átomos excitados y por las moléculas que se relajan a estados inferiores. Como resultado de estas interacciones, el tratamiento con plasma puede modificar tanto la estructura química de la fibra como la topografía de las superficies de la fibra. Por ejemplo, como el tratamiento corona, un tratamiento con plasma

5 también puede añadir polaridad a la superficie de la fibra y/u oxidar los restos de la superficie de la fibra. El tratamiento con plasma también puede servir para reducir el ángulo de contacto de la fibra, aumentar la densidad de reticulación de la superficie de la fibra, aumentando así la dureza, el punto de fusión y el anclaje de masa de los revestimientos posteriores, y puede añadir una funcionalidad química a la superficie de la fibra y eliminar potencialmente la superficie de la fibra. Estos efectos también dependen de la química de la fibra, y también dependen del tipo de plasma empleado.

10 La selección del gas es importante para el tratamiento superficial deseado, porque la estructura química de la superficie se modifica de manera diferente utilizando gases de plasma diferentes. Esto lo determinaría un experto en la técnica. Se sabe, por ejemplo, que pueden introducirse funcionalidades amina en la superficie de una fibra utilizando plasma de amoníaco, mientras que pueden introducirse grupos carboxilo e hidroxilo utilizando plasma de oxígeno. Por consiguiente, la atmósfera reactiva puede comprender uno o más de argón, helio, oxígeno, nitrógeno, amoníaco y/u

15 otro gas conocido por ser adecuado para el tratamiento de tejidos con plasma. La atmósfera reactiva puede comprender uno o más de estos gases en forma atómica, iónica, molecular o de radicales libres. Por ejemplo, en un procedimiento continuo preferido de la invención, se hace pasar una red o una matriz continua de fibras a través de una atmósfera reactiva controlada que comprende preferiblemente átomos de argón, moléculas de oxígeno, iones de argón, iones de oxígeno, radicales libres de oxígeno, así como otras especies traza. En una realización preferida, la

20 atmósfera reactiva comprende tanto argón como oxígeno en concentraciones de aproximadamente 90% a aproximadamente 95% de argón y de aproximadamente 5% a aproximadamente 10% de oxígeno, prefiriéndose concentraciones de argón/oxígeno de 90/10 o 95/5. En otra realización preferida, la atmósfera reactiva comprende tanto helio como

25 oxígeno en concentraciones de aproximadamente 90% a aproximadamente 95% de helio y de aproximadamente 5% a aproximadamente 10% de oxígeno, prefiriéndose concentraciones de helio/oxígeno de 90/10 o 95/5. Otra atmósfera reactiva útil es una atmósfera de gas cero, es decir, aire del ambiente que comprende aproximadamente un 79% de nitrógeno, aproximadamente un 20% de oxígeno y pequeñas cantidades de otros gases, que también es útil para el tratamiento corona hasta cierto punto.

30 Un tratamiento con plasma se diferencia de un tratamiento corona principalmente en que un tratamiento con plasma se realiza en una atmósfera reactiva controlada de gases, mientras que en el tratamiento corona la atmósfera reactiva es aire. La atmósfera en el tratador de plasma puede controlarse y mantenerse fácilmente, lo que permite lograr la

35 polaridad de la superficie de una manera más controlable y flexible que el tratamiento corona. La descarga eléctrica es por energía de radiofrecuencia (RF), que disocia el gas en electrones, iones, radicales libres y productos metaestables. Los electrones y radicales libres creados en el plasma chocan con la superficie de la fibra, rompiendo los

40 enlaces covalentes y creando radicales libres en la superficie de la fibra. En un procedimiento por lotes, después de un tiempo o temperatura de reacción predeterminados, el gas del procedimiento y la energía de RF se desconectan y los gases sobrantes y otros subproductos se retiran. En un procedimiento continuo, que se prefiere en la presente memoria, se hace pasar una red o una matriz continua de fibras a través de una atmósfera reactiva controlada que comprende átomos, moléculas, iones y/o radicales libres de los gases reactivos seleccionados, así como otras especies traza. La atmósfera reactiva se genera y repone constantemente, alcanzando probablemente una composición en estado estable, y no se apaga ni inactiva hasta que se detiene la máquina de plasma.

45 El tratamiento con plasma puede llevarse a cabo utilizando cualquier máquina de tratamiento con plasma útil disponible en el mercado, tales como las máquinas de tratamiento con plasma disponibles en Softal Corona & Plasma GmbH & Co de Hamburgo, Alemania; 4th State, Inc de Belmont California; Plasmateat US LP de Elgin Illinois; Enercon Surface Treating Systems de Milwaukee, Wisconsin. El tratamiento con plasma puede realizarse en una cámara mantenida al vacío o en una cámara mantenida en condiciones atmosféricas. Cuando se utilizan sistemas atmosféricos, no es obligatoria una cámara completamente cerrada. El tratamiento con plasma o el tratamiento corona de las fibras en un entorno sin vacío, es decir, en una cámara que no se mantiene en un vacío total o parcial, puede aumentar el potencial de degradación de la fibra. Esto se debe a que la concentración de las especies reactivas es proporcional a la presión de tratamiento. Este mayor potencial de degradación de las fibras puede contrarrestarse reduciendo el tiempo de

50 residencia en la cámara de tratamiento. El tratamiento de las fibras al vacío da como resultado la necesidad de largos tiempos de residencia del tratamiento. Esto provoca indeseablemente una pérdida típica de las propiedades de resistencia de la fibra, tales como la tenacidad de la fibra, de aproximadamente 15% a 20%. La agresividad de los tratamientos puede reducirse reduciendo el flujo de energía del tratamiento, pero esto sacrifica la eficacia de los tratamientos para mejorar la unión de los revestimientos sobre las fibras. Sin embargo, al realizar los tratamientos de la fibra

55 después de retirar al menos parcialmente el acabado de la fibra, la pérdida de tenacidad de la fibra es menos que 5%, típicamente menos que 2% o menos que 1%, a menudo sin pérdida en absoluto y, en algunos casos, las propiedades de resistencia de la fibra en realidad aumentan, lo que se debe al aumento de la densidad de reticulación de la fibra polimérica debido al tratamiento directo de las superficies de la fibra. Cuando se realizan los tratamientos de la fibra después de retirar al menos parcialmente el acabado de la fibra, los tratamientos son mucho más efectivos y se pueden

60 realizar en entornos sin vacío, menos agresivos, a diversos niveles de flujo de energía sin sacrificar la mejora de la unión del revestimiento. En las realizaciones más preferidas de la invención, las fibras de alta tenacidad se someten a un tratamiento con plasma o un tratamiento corona en una cámara mantenida aproximadamente a la presión atmosférica o por encima de la presión atmosférica. Como beneficio secundario, el tratamiento con plasma a presión

atmosférica permite el tratamiento de más que una fibra a la vez, mientras que el tratamiento al vacío se limita al tratamiento de una fibra a la vez.

Un procedimiento de tratamiento con plasma preferido se lleva a cabo a presión atmosférica, es decir, 1 atm (101 kPa; 760 mm Hg (760 torr)), con una temperatura de la cámara de aproximadamente la temperatura ambiente (21-22°C; 5 70°F-72°F). La temperatura dentro de la cámara de plasma puede cambiar potencialmente debido al procedimiento de tratamiento, pero la temperatura generalmente no se enfria o calienta de forma independiente durante los tratamientos, y no se cree que afecte el tratamiento de las fibras a medida que pasan rápidamente a través del tratador de plasma. La temperatura entre los electrodos de plasma y la red de fibras es típicamente de aproximadamente 100°C.

El procedimiento de tratamiento con plasma se lleva a cabo dentro de un tratador de plasma que preferiblemente tiene 10 un ajuste de potencia de RF controlable. Los ajustes de potencia de RF útiles dependen generalmente de las dimensiones del tratador de plasma y, por lo tanto, variarán. La potencia del tratador de plasma se distribuye sobre el ancho de la zona de tratamiento de plasma (o la longitud de los electrodos) y esta potencia también se distribuye a lo largo del sustrato o red de fibras a una velocidad que es inversamente proporcional a la velocidad de línea a la que pasa la red de fibras a través de la atmósfera reactiva del tratador de plasma. Esta energía por unidad de área por unidad de 15 tiempo (vátios por pie cuadrado por minuto o W/pie²/min) o flujo de energía, es una forma útil de comparar los niveles de tratamiento. Los valores eficaces para el flujo de energía son preferiblemente de aproximadamente 0,5 vatios/0,093 m²/ min a aproximadamente 200 vatios/0,093 m²/min (aproximadamente 0,5 W/pie²/min a aproximadamente 200 W/pie²/min), más preferiblemente de aproximadamente 1 vatio/0,093 m²/min a aproximadamente 100 vatios/0,093 m²/min (aproximadamente 1 W/pie²/min a aproximadamente 100 W/pie²/min), incluso más preferiblemente de aproximadamente 1 vatio/0,093 m²/min a aproximadamente 80 Watts/0,093 m²/min (aproximadamente 1 W/pie²/min a 20 20 aproximadamente 80 W/pie²/min), incluso más preferiblemente de aproximadamente 2 Watts/0,093 m²/min a aproximadamente 40 vatios/0,093 m²/min (aproximadamente 2 W/pie²/min a aproximadamente 40 W/pie²/min), y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 vatios/0,093 m²/min a aproximadamente 20 vatios/0,093 m²/min (aproximadamente 2 W/pie²/min a aproximadamente 20 W/pie²/min).

Como ejemplo, cuando se utiliza un tratador de plasma que tiene una anchura de la zona de tratamiento relativamente estrecha de 76,2 cm (30 pulgadas) y se ajusta a la presión atmosférica, el procedimiento de tratamiento con plasma se realiza preferiblemente con un ajuste de potencia de RF de aproximadamente 0,5 kW a aproximadamente 3,5 kW, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 kW a aproximadamente 3,05 kW, y lo más preferiblemente se realiza 25 con una potencia de RF ajustada a 2,0 kW. El caudal de gas total para un tratador de plasma de este tamaño es preferiblemente de aproximadamente 16 litros/min, pero no se pretende que sea estrictamente limitante. Las unidades de tratamiento de plasma más grandes son capaces de tener ajustes de potencia de RF más altos, tal como 10 kW, 12 kW o incluso más, y a caudales de gas más altos en comparación con los tratadores de plasma más pequeños.

Como el caudal de gas total se distribuye a lo largo de la anchura de la zona de tratamiento de plasma, puede ser necesario un flujo de gas adicional con aumentos de la longitud/anchura de la zona de tratamiento de plasma del 30 tratador de plasma. Por ejemplo, un tratador de plasma que tiene una anchura de la zona de tratamiento de 2x puede necesitar el doble de flujo de gas en comparación con un tratador de plasma que tiene una anchura de la zona de tratamiento de 1x. El tiempo de tratamiento con plasma (o tiempo de residencia) de la fibra también es relativo a las 35 dimensiones del tratador de plasma empleado, y no se pretende que sea estrictamente limitante. En un sistema atmosférico preferido, las fibras se exponen al tratamiento con plasma con un tiempo de residencia de aproximadamente 1/2 segundo a aproximadamente tres segundos, con un tiempo de residencia medio de aproximadamente 2 segundos. Una medida más apropiada de esta exposición es la cantidad de tratamiento con plasma en términos de potencia de 40 RF aplicada a la fibra por unidad de área a lo largo del tiempo, también llamado flujo de energía.

Después del tratamiento que mejora la energía superficial de las superficies de las fibras, se aplica un revestimiento protector sobre al menos una parte de las superficies de las fibras tratadas para formar de ese modo fibras tratadas 45 revestidas. El revestimiento de las superficies de las fibras tratadas inmediatamente después del tratamiento superficial es lo más preferido, porque provocará la menor interrupción del proceso de fabricación de la fibra y dejará la fibra en un estado modificado y desprotegido durante el período de tiempo más corto. Más importante aún, debido a que se sabe que los tratamientos que mejoran la energía superficial se deterioran o envejecen con el tiempo y las fibras regresan finalmente a su nivel de energía superficial original sin tratar, la aplicación de un revestimiento de polímero 50 o resina sobre las fibras tratadas después de que el tratamiento de la superficie ha resultado ser eficaz para preservar el nivel de energía mejorado resultante de los tratamientos de las fibras. Lo más preferiblemente, el revestimiento protector se aplica sobre al menos una parte de las superficies de las fibras tratadas inmediatamente después del tratamiento, lo que mejora la energía superficial de las superficies de las fibras para dejar las fibras en un estado tratado y sin revestir durante el menor tiempo posible para minimizar el decaimiento de la energía superficial.

55 Un revestimiento protector puede ser cualquier sólido, líquido o gas, incluyendo cualquier monómero, oligómero, polímero o resina, y cualquier polímero y resina orgánico o inorgánico. El revestimiento protector puede comprender cualquier polímero o resina que se utilice tradicionalmente en la técnica de los materiales compuestos resistentes a la balística como una matriz polimérica o material aglutinante polimérico, pero el revestimiento protector se aplica a fibras individuales, no a capas de tela o láminas de fibra, y se aplica en pequeñas cantidades, es decir, menos que aproximadamente 5% en peso en base al peso de la fibra más el peso del revestimiento protector. El revestimiento protector comprende aproximadamente 3% en peso o menos en base al peso de la fibra más el peso del revestimiento protector, preferiblemente aproximadamente 2,5% en peso o menos, más preferiblemente aproximadamente 2,0% en peso o

menos, aún más preferiblemente aproximadamente 1,5 % en peso o menos, y lo más preferiblemente el revestimiento protector comprende aproximadamente 1,0% en peso o menos en base al peso de la fibra más el peso del revestimiento protector.

5 Los polímeros de revestimiento protector adecuados incluyen no exclusivamente tanto materiales elastoméricos de módulo bajo como materiales rígidos de módulo alto, pero más preferiblemente el revestimiento protector comprende un polímero termoplástico, particularmente un material elastomérico de módulo bajo. Para los fines de esta invención, un material elastomérico de módulo bajo tiene un módulo de tracción medido a aproximadamente 14,4 MPa (6.000 psi) o menos según los procedimientos de ensayo ASTM D638. Un material elastomérico de módulo bajo tiene preferiblemente un módulo de tracción de aproximadamente 27,6 MPa (4.000 psi) o menos, más preferiblemente aproximadamente 16,5 MPa (2.400 psi) o menos, aún más preferiblemente 8,23 MPa (1.200 psi) o menos, y lo más preferiblemente es aproximadamente 3,45 MPa (500 psi) o menos. La temperatura de transición vítrea (Tg) del elastómero es preferiblemente menor de aproximadamente 0°C, más preferiblemente menos que aproximadamente -40°C y lo más preferiblemente menos que aproximadamente -50°C. Un material elastomérico de módulo bajo también tiene un alargamiento a la rotura preferido de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 100% y lo más preferiblemente tiene un alargamiento a la rotura de al menos aproximadamente 300%.

10 20 Los ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado, elastómeros de butadieno acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno, poliamidas (útiles con algunos tipos de fibras), acrilonitrilo butadieno estireno, policarbonatos y combinaciones de los mismos, así como otros polímeros y copolímeros de bajo módulo curables por debajo del punto de fusión de la fibra. También se prefieren mezclas de diferentes materiales elastoméricos o mezclas de materiales elastoméricos con uno o más termoplásticos.

25 30 35 Son particularmente útiles los copolímeros de bloques de dienos conjugados y monómeros aromáticos de vinilo. El butadieno y el isopreno son elastómeros de dieno conjugado preferidos. El estireno, el viniltolueno y el t-butilestireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno pueden hidrogenarse para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómero de hidrocarburo saturado. Los polímeros pueden ser copolímeros de tres bloques simples del tipo A-B-A, copolímeros de múltiples bloques del tipo (AB)_n (n = 2-10) o copolímeros de configuración radial del tipo R-(BA)_x (x = 3-150); en donde A es un bloque de un monómero polivinilaromático y B es un bloque de un elastómero de dieno conjugado. Muchos de estos polímeros son producidos en el mercado por Kraton Polymers de Houston, TX, y se describen en el boletín "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81. También son útiles las dispersiones de resina de copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) vendidas bajo la marca comercial PRINLIN® y disponible en el mercado en Henkel Technologies, con sede en Düsseldorf, Alemania. Los polímeros aglutinantes poliméricos de bajo módulo particularmente preferidos comprenden copolímeros de bloques estirénicos vendidos bajo la marca comercial KRATON® producidos en el mercado por Kraton Polymers. Un material aglutinante polimérico particularmente preferido comprende un copolímero de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno vendido bajo la marca comercial KRATON®.

40 45 50 55 También se prefieren particularmente los polímeros acrílicos y los copolímeros acrílicos. Se prefieren los polímeros y copolímeros acrílicos porque su cadena principal de carbono lineal proporciona estabilidad hidrolítica. También se prefieren los polímeros acrílicos debido a la amplia gama de propiedades físicas disponibles en los materiales producidos en el mercado. Los polímeros acrílicos preferidos incluyen no exclusivamente ésteres de ácido acrílico, particularmente ésteres de ácido acrílico derivados de monómeros tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de 2-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo y acrilato de terc-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-ethylhexilo. Los polímeros acrílicos preferidos también incluyen particularmente ésteres de ácido metacrílico derivados de monómeros tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de 2-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo y metacrilato de 2-ethylhexilo. También se prefieren los copolímeros y terpolímeros fabricados a partir de cualquiera de estos monómeros constituyentes, junto con los que también incorporan acrilamida, n-metilolacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico y anhídrido maleico. También son adecuados los polímeros acrílicos modificados, modificados con monómeros no acrílicos. Por ejemplo, copolímeros acrílicos y terpolímeros acrílicos que incorporan monómeros de vinilo adecuados tales como: (a) olefinas, que incluyen etileno, propileno e isobutileno; (b) estireno, N-vinilpirrolidona y vinilpiridina; (c) éteres vinílicos, incluidos éter vinilmétílico, éter viniletílico y éter vinil-n-butilico; (d) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos, que incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo y decanoatos de vinilo; y (f) haluros de vinilo, que incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, dicloruro de etileno y cloruro de propenilo. Como monómeros vinílicos son igualmente adecuados los diésteres del ácido maleico y los diésteres del ácido fumárico, en particular de los alcanoles monohidroxilados que tienen 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono, que incluyen maleato de dibutilo, maleato de dihexilo, maleato de dioctilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dihexilo y fumarato de dioctilo.

60 Las más específicamente preferidas son las resinas polares o los polímeros polares, particularmente poliuretanos dentro del intervalo de tanto materiales blandos como rígidos, a un módulo de tracción que varía de aproximadamente 13,79 MPa (2.000 psi) a aproximadamente 55,16 MPa (8.000 psi). Los poliuretanos preferidos se aplican como dispersiones acuosas de poliuretano que, lo más preferiblemente, están exentas de codisolventes. Esto incluye

dispersiones acuosas de poliuretano aniónico, dispersiones acuosas de poliuretano catiónico y dispersiones acuosas de poliuretano no iónico. Particularmente preferidas son las dispersiones acuosas de poliuretano aniónico, y las más preferidas son las dispersiones acuosas de poliuretano aniónico, alifático. Esto incluye dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéster aniónico; dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéster alifático; y dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéster aniónico, alifático, todas las cuales son preferiblemente dispersiones exentas de codisolventes. Esto también incluye dispersiones acuosas de poliéster poliuretano aniónico; dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéster alifático; y dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéster aniónico, alifático, todas las cuales son preferiblemente dispersiones exentas de codisolventes. De manera similar, se prefieren todas las variaciones correspondientes (a base de poliéster; a base de poliéster alifático; a base de poliéster; a base de poliéster alifático, etc.) de dispersiones acuosas catiónicas y no iónicas acuosas. La más preferida es una dispersión de poliuretano alifático que tiene un módulo al 100% de alargamiento de aproximadamente 4,83 MPa (aproximadamente 700 psi) o más, con un intervalo particularmente preferido de 4,83 MPa a aproximadamente 20,7 MPa (700 psi a aproximadamente 3.000 psi). Son más preferidas las dispersiones de poliuretano alifático que tienen un módulo al 100% de alargamiento de aproximadamente 6,89 MPa (aproximadamente 1.000 psi) o más, y aún más preferiblemente aproximadamente 7,58 MPa (aproximadamente 1.100 psi) o más. La más preferida es una dispersión de poliuretano aniónico a base de poliéster alifático que tiene un módulo de 6,89 MPa (1.000 psi) o más, preferiblemente 7,58 MPa (1.100 psi) o más.

El revestimiento protector se aplica directamente sobre las superficies de las fibras tratadas utilizando cualquier método apropiado que pueda ser determinado fácilmente por un experto en la técnica, y el término "revestido" no pretende limitar el método mediante el cual se aplica sobre las fibras. El método utilizado debe revestir al menos parcialmente cada fibra tratada con el revestimiento protector, preferiblemente revistiendo sustancialmente o encapsulando cada fibra individual, cubriendo de este modo todo o sustancialmente todo el área superficial del filamento/fibra con el revestimiento protector. El revestimiento protector se puede aplicar simultáneamente o secuencialmente a una sola fibra o a una pluralidad de fibras, donde puede disponerse una pluralidad de fibras una al lado de la otra en una matriz y revestirse con el revestimiento protector como una matriz.

Las fibras tratadas en la presente memoria son preferiblemente fibras poliméricas de alto módulo de tracción y alta resistencia que tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma/corona mayor que 27 g/denier. Más preferiblemente, las fibras tratadas, revestidas y altamente orientadas tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 30 g/denier, aún más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 37 g/denier, aún más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 45 g/denier, aún más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 50 g/denier, aún más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 55 g/denier y lo más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 60 g/denier. Todas las medidas de tenacidad identificadas en la presente memoria se miden a temperatura ambiente. Como se emplea en la presente memoria, el término "denier" se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por 9.000 metros de fibra o hilo. El procedimiento también puede incluir la etapa final de enrollar la fibra revestida y tratada altamente orientada en un carrete o para ser almacenada para su uso posterior. Como una característica beneficiosa principal de este procedimiento, el revestimiento aplicado a las fibras permite que las superficies de las fibras permanezcan en un estado de energía superficial tratada mejorada mientras las fibras permanecen almacenadas a la espera de su uso, tal como la fabricación en un material compuesto balístico, mejorando de este modo la escalabilidad comercial del procedimiento de tratamiento de las fibras.

Los polímeros que forman las fibras son preferiblemente fibras de alto módulo de tracción y alta resistencia, adecuadas para la fabricación de materiales compuestos/tejidos resistentes a la balística. Los materiales de fibra de alto módulo de tracción y de alta resistencia particularmente adecuados que son particularmente adecuados para la formación de materiales compuestos y artículos resistentes a la balística incluyen fibras de poliolefina, que incluyen polietileno de alta y baja densidad. Se prefieren particularmente las fibras de poliolefina de cadena extendida, tales como fibras de polietileno de alto peso molecular altamente orientadas, particularmente fibras de polietileno de peso molecular ultra alto, y fibras de polipropileno, particularmente fibras de polipropileno de peso molecular ultraalto. También son adecuadas fibras de aramida, en particular fibras de para-aramida, fibras de poliamida, fibras de poli(tereftalato de etileno), fibras de poli(naftalato de etileno), fibras de poli(alcohol vinílico) de cadena extendida, fibras de poliacrilonitrilo de cadena extendida, fibras de polibenzazol, tales como fibras de polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de copoliéster de cristal líquido y fibras de varilla rígida tales como fibras M5®. Cada uno de estos tipos de fibras se conoce convencionalmente en la técnica. También son adecuados para producir fibras poliméricas los copolímeros, polímeros de bloques y mezclas de los materiales anteriores.

Los tipos de fibra más preferidos para tejidos resistentes a la balística incluyen polietileno, particularmente fibras de polietileno de cadena extendida, fibras de aramida, fibras de polibenzazol, fibras de copoliéster de cristal líquido, fibras de polipropileno, fibras de polipropileno de cadena extendida particularmente altamente orientadas, fibras de poli(alcohol vinílico), fibras de poliacrilonitrilo y fibras de varilla rígida, particularmente fibras M5®. Específicamente, las fibras más preferidas son fibras de poliolefina, particularmente tipos de fibras de polietileno y polipropileno.

En el caso del polietileno, las fibras preferidas son polietilenos de cadena extendida que tienen pesos moleculares de al menos 500.000, preferiblemente al menos un millón y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Tales fibras de polietileno de cadena extendida (ECPE) pueden hacerse crecer en procedimientos de hilado en disolución, tal como se describe en la patente de EE.UU. 4.137.394 o 4.356.138 o puede hilarse a partir de una disolución

para formar una estructura de gel, tal como se describe en la patente de EE.UU. 4.551.296 y 5.006.390. Un tipo de fibra particularmente preferido para su uso en la invención son las fibras de polietileno vendidas con la marca comercial SPECTRA® de Honeywell International Inc. Las fibras SPECTRA® son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.413.110; 4.440.711; 4.535.027; 4.457.985; 4.623.547; 4.650.710 y 4.748.064, así como las solicitudes de patente internacional WO2011/137045 y WO2013/003259. Además del polietileno, otro tipo de fibra de poliolefina útil es el polipropileno (fibras o cintas), tales como las fibras TEGRIS® disponibles en el mercado en Milliken & Company de Spartanburg, Carolina del Sur.

También se prefieren particularmente fibras de aramida (poliamida aromática) o para-aramida. Estas están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 3.671.542. Por ejemplo, DuPont produce en el mercado filamentos de polí(p-fenilenterefalamida) útiles bajo la marca comercial KEVLAR®. También son útiles en la práctica de esta invención fibras de polí(m-fenilenisoflamida) producidas en el mercado por DuPont con la marca comercial NOMEX® y fibras producidas en el mercado por Teijin bajo la marca comercial TWARON®; fibras de aramida producidas en el mercado por Kolon Industries, Inc., de Corea bajo la marca comercial HERACRON®; fibras de p-aramida SVM™ y RUSAR™ que son producidas en el mercado por Kamensk Volokno JSC, de Rusia, y fibras de p-aramida ARMOS™ producidas en el mercado por JSC Chim Volokno, de Rusia.

Las fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.286.833, 5.296.185, 5.356.584, 5.534.205 y 6.040.050. Las fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 3.975.487; 4.118.372 y 4.161.470. Las fibras de polipropileno adecuadas incluyen fibras de polipropileno de cadena extendida (ECPP) altamente orientadas como se describe en la patente de EE.UU. 4.413.110, que se incorpora en la presente memoria por referencia. Las fibras de polí(alcohol vinílico) (PV-OH) adecuadas se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.440.711 y 4.599.267. Se describen fibras de poliacrilonitrilo (PAN) adecuadas, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.535.027. Cada uno de estos tipos de fibras es conocido convencionalmente y está ampliamente disponible en el mercado.

Las fibras M5® se forman a partir de piridobisimidazol-2,6-diil-(2,5-dihidroxi-p-fenileno) y son fabricadas por Magellan Systems International, de Richmond, Virginia, y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.674.969, 5.939.553, 5.945.537 y 6.040.478. También son adecuadas las combinaciones de todos los materiales anteriores, todos los cuales están disponibles en el mercado. Por ejemplo, las capas fibrosas se pueden formar a partir de una combinación de una o más fibras de aramida, fibras UHMWPE (por ejemplo, fibras SPECTRA®), fibras de carbono, etc., así como fibra de vidrio y otros materiales de menor rendimiento. No obstante, el procedimiento de la invención es principalmente adecuado para fibras de polietileno y polipropileno.

Una vez revestidas, las fibras tratadas revestidas se hacen pasar preferiblemente a través de uno o más secadores para secar el revestimiento sobre las fibras tratadas revestidas. Cuando se utilizan estufas múltiples, pueden disponerse una junto a la otra en una serie horizontal, o pueden apilarse verticalmente una encima de la otra, o una combinación de los mismos. Cada estufa es preferiblemente una estufa de aire de convección forzada mantenida a una temperatura de aproximadamente 125°C a aproximadamente 160°C. También pueden utilizarse otros medios para secar el revestimiento, como lo determinará un experto en la técnica. También puede dejarse que el revestimiento se seque al aire. Una vez que se seca el revestimiento, las fibras tratadas y revestidas pueden enrollarse en un carrete o paquete para almacenarlas para su uso posterior. Como una característica beneficiosa principal de este procedimiento, el revestimiento aplicado a las fibras permite que las superficies de las fibras permanezcan en un estado de energía superficial tratada mejorada mientras las fibras permanecen almacenadas a la espera de su uso, tal como la fabricación en un material compuesto balístico, mejorando de este modo la escalabilidad comercial del procedimiento de tratamiento de las fibras.

Las fibras tratadas producidas según los procedimientos de la invención pueden fabricarse en materiales fibrosos tejidos y/o no tejidos que tienen una resistencia superior a la penetración balística. Para los fines de la invención, los artículos que tienen una resistencia superior a la penetración balística describen aquellos que exhiben excelentes propiedades contra proyectiles deformables, tales como balas, y contra la penetración de fragmentos, tales como metralla. Un material "fibroso" es un material que se fabrica a partir de fibras, filamentos y/o hilos, en el que una "tela" es un tipo de material fibroso.

Una tela no tejida se forma preferiblemente apilando una o más capas de fibra de fibras orientadas al azar (por ejemplo, un fieltro o una estera) o fibras paralelas alineadas unidireccionalmente, y consolidando luego la pila para formar una capa de fibras. Una "capa de fibra", como se emplea en la presente memoria, puede comprender una única capa de fibras no tejidas o una pluralidad de capas de fibras no tejidas. Una capa de fibra también puede comprender una tela tejida o una pluralidad de telas tejidas consolidadas. Una "capa" describe una disposición generalmente plana que tiene tanto una superficie superior exterior como una superficie inferior exterior. Una "capa única" de fibras orientadas unidireccionalmente comprende una disposición de fibras generalmente no superpuestas que están alineadas en una disposición unidireccional, sustancialmente paralela, y también se conoce en la técnica como "cinta unitaria", "cinta unidireccional", "UD" o "UDT". Como se emplea en la presente memoria, una "matriz" describe una disposición ordenada de fibras o hilos, que es exclusiva de telas tejidas, y una "matriz paralela" describe una disposición paralela ordenada de fibras o hilos. El término "orientado", como se emplea en el contexto de "fibras orientadas", hace referencia a la alineación de las fibras en oposición al estiramiento de las fibras.

- Como se emplea en la presente memoria, "consolidar" hace referencia a combinar una pluralidad de capas de fibra en una única estructura unitaria, con o sin la ayuda de un material aglutinante polimérico. La consolidación puede ocurrir mediante secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. Puede que no sea necesario el calor y/o la presión, ya que las fibras o las capas de tela pueden simplemente pegarse entre sí, como es el caso en un procedimiento de laminación en húmedo. El término "material compuesto" hace referencia a combinaciones de fibras con al menos un material aglutinante polimérico.
- Como se describe en la presente memoria, las telas "no tejidas" incluyen todas las estructuras de tela que no se forman tejiendo. Por ejemplo, las telas no tejidas pueden comprender una pluralidad de cintas unitarias que están revestidas al menos parcialmente con un material aglutinante polimérico, apiladas/superpuestas y consolidadas en un elemento monolítico de una sola capa, así como un fielte o estera que comprende fibras no paralelas orientadas aleatoriamente que están revestidas preferiblemente con una composición aglutinante polimérica.
- Lo más típicamente, los materiales compuestos resistentes a la balística formados a partir de telas no tejidas comprenden fibras que están revestidas o impregnadas con un material aglutinante polimérico o resinoso, también conocido habitualmente en la técnica como material de "matriz polimérica". Estos términos se conocen convencionalmente en la técnica, y describen un material que une las fibras por medio de sus características adhesivas inherentes o después de ser sometido a condiciones de calor y/o presión bien conocidas. Dicho material de "matriz polimérica" o "aglutinante polimérico" también puede proporcionar una tela con otras propiedades deseables, tales como resistencia a la abrasión y resistencia a condiciones ambientales perjudiciales, por lo que puede ser deseable revestir las fibras con tal material aglutinante incluso cuando sus propiedades aglutinantes no son importantes, tal como con telas tejidas.
- El material aglutinante polimérico reviste parcialmente o sustancialmente las fibras individuales de las capas de fibra, preferiblemente revistiendo sustancialmente o encapsulando cada una de las fibras/filamentos individuales de cada capa de fibra. Los materiales aglutinantes poliméricos adecuados incluyen tanto materiales de módulo bajo como materiales de módulo alto. Los materiales aglutinantes de matriz polimérica de módulo bajo generalmente tienen un módulo de tracción de aproximadamente 41,4 MPa (6.000 psi) o menos, según los procedimientos de ensayo ASTM D638, y se emplean típicamente para la fabricación de armaduras blandas y flexibles, tales como chalecos resistentes a la balística. Los materiales de alto módulo generalmente tienen un módulo de tracción inicial superior a 41,4 MPa (6.000 psi) y se emplean típicamente para la fabricación de artículos de armadura rígida y dura, tales como cascos.
- Los materiales de módulo bajo preferidos incluyen todos los descritos anteriormente como útiles para el revestimiento protector. Los materiales aglutinantes de módulo alto preferidos incluyen poliuretanos (tanto a base de éter como de éster), epoxis, poliacrilatos, polímeros fenólicos/polivinilbutiral (PVB), polímeros de éster de vinilo, copolímeros de bloques de estireno-butadieno, así como mezclas de polímeros tales como éster de vinilo y ftalato de dialilo o fenol formaldehído y polivinilbutiral. Un material aglutinante polimérico rígido particularmente preferido para uso en esta invención es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados de carbono-carbono tales como metiletilcetona, y que posee un módulo de tracción alto cuando está curado de al menos aproximadamente 6.895 MPa (1×10^6 psi) medido por ASTM D638. Los materiales aglutinantes poliméricos rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159. La rigidez, el impacto y las propiedades balísticas de los artículos formados a partir de los materiales compuestos de la invención se ven afectadas por el módulo de tracción del polímero aglutinante polimérico que reviste las fibras. El aglutinante polimérico, ya sea un material de módulo bajo o un material de módulo alto, también puede incluir cargas tales como negro de humo o sílice, puede extenderse con aceites o puede vulcanizarse con azufre, peróxido, óxido metálico o sistemas de curado por radiación, como es bien sabido en la técnica.
- De manera similar al revestimiento protector, puede aplicarse un aglutinante polimérico simultáneamente o bien secuencialmente a una pluralidad de fibras dispuestas como una red de fibras (p.ej., una matriz paralela o un fielte) para formar una red revestida, aplicarse a una tela tejida para formar una tela tejida revestida, o como otra disposición, para impregnar de este modo las capas de fibra con el aglutinante. Como se emplea en la presente memoria, el término "impregnado con" es sinónimo de "incrustado en" así como "revestido con" o aplicado de otro modo con el revestimiento, donde el material aglutinante se difunde en una capa de fibra y no está simplemente sobre una superficie de capas de fibra. El material aglutinante polimérico puede aplicarse sobre toda el área superficial de las fibras individuales o solo sobre un área superficial parcial de las fibras, pero lo más preferiblemente el material aglutinante polimérico se aplica sustancialmente sobre toda el área superficial de cada fibra individual formando una capa de fibra de la invención. Cuando una capa de fibra comprende una pluralidad de hilos, cada fibra que forma un único hilo se reviste preferiblemente con el material aglutinante polimérico.
- El material polimérico también puede aplicarse sobre al menos una matriz de fibras que no es parte de una red de fibras, seguido de tejer las fibras en una tela tejida o seguido de formular una tela no tejida. Las técnicas para formar telas tejidas son bien conocidas en la técnica, y puede utilizarse cualquier tejido de tela, tal como ligamento tafetán, ligamento de pata de gallo, ligamento de cesta, ligamento de satén, ligamento de sarga y similares. El ligamento tafetán es el más común, donde las fibras se tejen juntas en una orientación ortogonal de 0°/90°. También son útiles los métodos de tejido 3D en los que se fabrican estructuras tejidas de capas múltiples tejiendo hilos de urdimbre y trama tanto horizontalmente como verticalmente.
- Las técnicas para formar telas no tejidas también son bien conocidas en la técnica. En un procedimiento típico, se

dispone una pluralidad de fibras en al menos una matriz, dispuesta típicamente como una red de fibras que comprende una pluralidad de fibras alineadas en una matriz unidireccional sustancialmente paralela. A continuación, las fibras se revisten con el material aglutinante y las fibras revestidas se forman en capas de fibras no tejidas, es decir, cintas unitarias. A continuación, una pluralidad de estas cintas unitarias se superpone una encima de la otra y se consolidan en un elemento monolítico de una sola capa, de múltiples capas, lo más preferiblemente en donde las fibras paralelas de cada una de las capas están posicionadas ortogonalmente a las fibras paralelas de cada una de las capas adyacentes, con respecto a la dirección longitudinal de la fibra de cada capa. Aunque se prefieren las orientaciones de fibra ortogonales)/90, las capas adyacentes se pueden alinear en prácticamente cualquier ángulo entre aproximadamente 0° y aproximadamente 90° con respecto a la dirección longitudinal de la fibra de otra capa. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco capas puede tener capas orientadas a 0°/45°/90°/45°/0° o en otros ángulos. Tales alineaciones unidireccionales rotadas se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.457.985; 4.748.064; 4.916.000; 4.403.012; 4.623.574; y 4.737.402.

Esta pila de capas de fibras no tejidas superpuestas se consolida luego bajo calor y presión, o adhiriendo los revestimientos de capas de fibras individuales entre sí para formar una tela compuesta no tejida. Lo más típicamente, las capas o telas de fibras no tejidas incluyen de 1 a aproximadamente 6 capas de fibras contiguas, pero pueden incluir tantas como aproximadamente 10 a aproximadamente 20 capas según se desee para diversas aplicaciones. Cuanto mayor sea el número de capas se traduce en mayor resistencia a la balística, pero también mayor peso.

Generalmente, es necesario un revestimiento de aglutinante polimérico para fusionar de manera eficiente, es decir, consolidar, una pluralidad de capas de fibras no tejidas. Se prefiere revestir las telas tejidas con un material aglutinante polimérico cuando se desea consolidar una pluralidad de telas tejidas apiladas en un material compuesto complejo, pero una pila de telas tejidas se puede unir también por otros medios, tal como con una capa adhesiva convencional o por costura.

Los métodos de consolidación de capas de fibra para formar capas de fibra y materiales compuestos son bien conocidos, tales como los métodos descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159. La consolidación puede producirse mediante secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. Puede que no sea necesario el calor y/o la presión, ya que las fibras o las capas de tejido pueden simplemente pegarse entre sí, como es el caso en un procedimiento de laminación en húmedo. Normalmente, la consolidación se realiza posicionando las capas de fibras individuales una sobre otra en condiciones de calor y presión suficientes para hacer que las capas se combinen en una tela unitaria. La consolidación puede realizarse a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 175°C, preferiblemente entre aproximadamente 105°C y aproximadamente 175°C, y a presiones que oscilan entre aproximadamente 0,034 MPa (5 psig) y aproximadamente 17 MPa (2.500 psig), durante de aproximadamente 0,01 segundos a aproximadamente 24 horas, preferiblemente de aproximadamente 0,02 segundos a aproximadamente 2 horas. Al calentar, es posible que pueda hacerse que el revestimiento de aglutinante polimérico se pegue o fluya sin fundirse por completo. Sin embargo, generalmente, si se hace que el material aglutinante polimérico se funda, se requiere relativamente poca presión para formar el material compuesto, mientras que, si el material aglutinante solo se calienta hasta un punto de adherencia, típicamente se requiere más presión. Como se conoce convencionalmente en la técnica, la consolidación puede realizarse en un juego de calandras, una laminadora de lecho plano, una prensa o en un autoclave. La consolidación también puede llevarse a cabo moldeando al vacío el material en un molde que se coloca al vacío. La tecnología de moldeo al vacío es bien conocida en la técnica. Lo más habitualmente, una pluralidad de redes de fibras ortogonales se "pegan" junto con el polímero aglutinante y se hacen pasar a través de un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y resistencia de la unión. Además, las etapas de consolidación y aplicación/unión del polímero pueden comprender dos etapas independientes o una única etapa de consolidación/laminación.

Alternativamente, la consolidación puede lograrse moldeando bajo calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se realiza a una presión de aproximadamente 344,7 kPa (50 psi) a aproximadamente 34.470 kPa (5.000 psi), más preferiblemente de aproximadamente 689,5 kPa (100 psi) a aproximadamente 20.680 kPa (3.000 psi), lo más preferiblemente de aproximadamente 1.034 kPa (150 psi) a aproximadamente 10.340 kPa (1.500 psi). El moldeo puede realizarse alternativamente a presiones más altas de aproximadamente 34.470 kPa (5.000 psi) a aproximadamente 103.410 kPa (15.000 psi), más preferiblemente de aproximadamente 5.171 kPa (750 psi) a aproximadamente 34.470 kPa (aproximadamente 5.000 psi), y más preferiblemente de aproximadamente 6.895 kPa a aproximadamente 34.470 kPa (aproximadamente 1.000 psi a aproximadamente 5.000 psi). La etapa de moldeo puede durar desde aproximadamente 4 segundos hasta aproximadamente 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas varían de aproximadamente 93°C (~200°F) a aproximadamente 177°C (~350°F), más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 93,3°C a aproximadamente 149°C (aproximadamente 200°F a aproximadamente 300°C) y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 93,3°C a aproximadamente 138°C (de aproximadamente 200°F a aproximadamente 280°F). La presión bajo la que se moldean las capas de fibras y los materiales compuestos de tejido de la invención tiene un efecto directo sobre la rigidez o flexibilidad del producto moldeado resultante. En particular, cuanto mayor es la presión a la que se moldean, mayor es la rigidez y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, el espesor y la composición de las capas de fibra y el tipo de revestimiento de aglutinante polimérico también afectan directamente a la rigidez de los artículos formados a partir de los materiales compuestos.

Si bien cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas en la presente memoria son similares, cada

procedimiento es diferente. En particular, el moldeo es un procedimiento por lotes y la consolidación es un procedimiento generalmente continuo. Además, el moldeo implica típicamente el uso de un molde, tal como un molde conformado o un molde de matriz coincidente cuando se forma un panel plano, y no necesariamente da como resultado un producto plano. Normalmente, la consolidación se realiza en una laminadora de lecho plano, un juego de calandras de presión o como una laminación húmeda para producir telas de protección corporal blandas (flexibles). El moldeo se reserva típicamente para la fabricación de armaduras duras, p.ej. placas rígidas. En cualquier procedimiento, las temperaturas, presiones y tiempos adecuados dependen generalmente del tipo de materiales de revestimiento aglutinante polimérico, contenido de aglutinante polimérico, procedimiento utilizado y tipo de fibras.

Los tejidos/materiales compuestos de la invención también pueden comprender opcionalmente una o más capas de polímero termoplástico unidas a una o ambas de sus superficies exteriores. Los polímeros adecuados para la capa de polímero termoplástico incluyen no exclusivamente poliolefinas, poliamidas, poliésteres (particularmente poli(tereftalato de etileno) (PET) y copolímeros de PET), poliuretanos, polímeros de vinilo, copolímeros de etileno alcohol vinílico, copolímeros de etileno octano, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, policarbonatos, poliestirenos, fluoropolímeros y similares, así como copolímeros y mezclas de los mismos, incluyendo etileno acetato de vinilo (EVA) y etileno ácido acrílico. También son útiles los polímeros de caucho natural y sintético. De estas, se prefieren las capas de poliolefina y poliamida. La poliolefina preferida es un polietileno. Ejemplos no limitantes de polietilenos útiles son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno lineal de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de densidad ultrabaja (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y copolímeros y mezclas de los mismos. También son útiles las bandas de poliamida SPUNFAB® disponibles en el mercado en Spunfab, Ltd, de Cuyahoga Falls, Ohio (marca comercial registrada de Keuchel Associates, Inc.), así como las bandas, redes y películas THERMOPLAST™ y HELIOPLAST™, disponibles en el mercado en Protechnic SA de Cernay, Francia. Una capa de polímero termoplástico de este tipo puede unirse a las superficies de tejido/comuesto utilizando técnicas bien conocidas, tales como laminación térmica. Normalmente, la laminación se realiza colocando las capas individuales una sobre otra en condiciones de suficiente calor y presión para hacer que las capas se combinen en una estructura unitaria. La laminación se puede realizar a temperaturas que varían entre aproximadamente 95°C y aproximadamente 175°C, preferiblemente entre aproximadamente 105°C y aproximadamente 175°C, a presiones que varían entre aproximadamente 0,034 MPa (5 psig) y aproximadamente 0,69 MPa (100 psig), durante de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 36 horas, preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 24 horas. Tales capas de polímero termoplástico pueden unirse alternativamente a dichas superficies externas con pegamento caliente o fibras termofusibles como entendería un experto en la técnica.

El espesor de las telas/materiales compuestos corresponderá al espesor de las fibras/cintas individuales y el número de pliegues o capas de fibra/cinta incorporadas en la tela/material compuesto. Por ejemplo, una tela tejida preferida tendrá un espesor preferido de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 600 µm por lámina/capa, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm por lámina/capa. Una tela no tejida de dos capas preferida tendrá un espesor preferido de aproximadamente 12 µm a aproximadamente 600 µm, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm. Cualquier capa de polímero termoplástico es preferiblemente muy delgada, con espesores de capa preferidos de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 250 µm, más preferiblemente de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 25 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 9 µm. Las redes discontinuas tales como las redes no tejidas SPUNFAB® se aplican preferiblemente con un peso base de 6 gramos por metro cuadrado (gsm). Si bien se prefieren tales espesores, debe entenderse que pueden producirse otros espesores para satisfacer una necesidad particular y aún así caer dentro del alcance de la presente invención.

Para producir un artículo textil que tenga suficientes propiedades de resistencia a la balística, el peso total del revestimiento de aglutinante/matriz comprende preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 30%, más preferiblemente de aproximadamente 7% a aproximadamente el 20%, y más preferiblemente de aproximadamente el 11% a aproximadamente 16% en peso de las fibras más el peso del revestimiento, en donde 16% es lo más preferido para las telas no tejidas. Un contenido de aglutinante/matriz más bajo es apropiado para telas tejidas, en donde un contenido de aglutinante polimérico mayor que cero pero menos que 10% en peso de las fibras más el peso del revestimiento es típicamente lo más preferido. Esto no pretende ser una limitación. Por ejemplo, las telas de aramida tejidas impregnadas con fenólico/PVB se fabrican a veces con un contenido de resina más alto de aproximadamente 20% a aproximadamente 30%, aunque se prefiere típicamente un contenido de aproximadamente 12%.

Los tejidos de la invención pueden utilizarse en diversas aplicaciones para formar una variedad de diferentes artículos resistentes a la balística utilizando técnicas bien conocidas, que incluyen artículos de armadura blanda, flexibles, así como artículos de armadura rígida y dura. Por ejemplo, se describen técnicas adecuadas para formar artículos resistentes a la balística en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.623.574, 4.650.710, 4.748.064, 5.552.208, 5.587.230, 6.642.159, 6.841.492 y 6.846.758. Los materiales compuestos son particularmente útiles para la formación de armaduras duras y subensamblajes intermedios conformados o no conformados formados en el proceso de fabricación de artículos de armadura dura. Por armadura "dura" se entiende un artículo, tales como cascos, paneles para vehículos militares o escudos protectores, que tienen suficiente resistencia mecánica para mantener la rigidez estructural cuando se somete a una cantidad significativa de tensión y es capaz de quedar en pie sin colapsar. Tales artículos duros se

forman preferiblemente, pero no exclusivamente, utilizando un material aglutinante con un módulo de tracción alto.

Las estructuras pueden cortarse en una pluralidad de láminas discretas y apilarse para formar un artículo, o pueden formarse en un precursor que se utiliza posteriormente para formar un artículo. Tales técnicas son bien conocidas en la técnica. En una realización más preferida de la invención, se proporciona una pluralidad de capas de fibra, cada

5 una de las cuales comprende una pluralidad consolidada de capas de fibra, en donde una película de polímero termoplástico se une al menos a una superficie exterior de cada capa de fibra antes, durante o después de una etapa de consolidación que consolida la pluralidad de capas de fibra, en donde la pluralidad de capas de fibra se fusiona posteriormente mediante otra etapa de consolidación que consolida la pluralidad de capas de fibra en un artículo de armadura o subensamblaje de un artículo de armadura.

10 Como se describe en las solicitudes de patente internacional WO2013/074182, WO2013/101308, WO2013/085581, WO2013/036448, WO2013/036522, WO2013/103400 y WO2013/101309 que se identifican anteriormente, existe una correlación directa entre la firma de la cara posterior de un material compuesto resistente a balística y la tendencia de las fibras componentes de un material compuesto resistente a la balística a deslaminarse unas de otras y/o deslaminarse de los revestimientos de la superficie de las fibras como resultado del impacto de un proyectil. La firma de la cara posterior, también conocida en la técnica como "deformación de la cara posterior", "firma de trauma" o "trauma de fuerza contundente", es la medida de la profundidad de deflexión de la armadura corporal debido a un impacto de bala. Cuando una bala es detenida por una armadura de material compuesto, las lesiones por traumatismo contundente potencialmente resultantes pueden ser tan mortales para un individuo como si la bala hubiera penetrado la armadura y hubiera entrado en el cuerpo. Esto es especialmente importante en el contexto de la armadura de casco, donde la protuberancia transitoria causada por una bala detenida aún puede cruzar el plano del cráneo del usuario y causar un daño cerebral debilitante o fatal.

15 Un tratamiento tal como el tratamiento con plasma o corona mejora la capacidad de los revestimientos para adsorberse, adherirse o unirse a la superficie de la fibra, reduciendo así la tendencia de los revestimientos de la superficie de la fibra a deslaminarse. En consecuencia, se ha encontrado que el tratamiento reduce la deformación de la cara posterior del material compuesto tras el impacto de un proyectil, lo cual es deseable. El revestimiento protector descrito en la presente memoria conserva el tratamiento superficial de modo que no es necesario fabricar inmediatamente los hilos tratados en materiales compuestos, sino que pueden almacenarse para un uso futuro. Las fibras tratadas según el procedimiento de la invención también siguen siendo procesables a pesar de la retirada del acabado del hilo, y retienen las propiedades físicas de la fibra después del tratamiento con respecto a las fibras no tratadas.

20 30 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplos

En cada uno de los Ejemplos 1-11 presentados en la presente memoria, se formó una pluralidad de preimpregnados de 2 capas en donde todas las etapas de revestimiento de polímero se llevaron a cabo utilizando la misma dispersión acuosa de poliuretano a base de poliéster aniónico alifático. En cada ejemplo, una pluralidad de preimpregnados de 2 capas formados en cada Ejemplo respectivo se apilaron y moldearon bajo calor y presión para formar una placa de 35 9,76 kg/m² (ksm) (2,0 psf (lb/ft²)). Cada placa de 9,76 kg/m² (2,0 psf) respectiva se ensayó después en cuanto a la firma de la cara posterior ("BFS") contra una bala Full Metal Jacket (FMJ) de 9 mm que se ajustaba a la forma, tamaño y peso según la norma de ensayo 0101.04 del Instituto Nacional de Justicia (NIJ). Las condiciones del ensayo de la firma de la cara posterior se describen en detalle a continuación. Los datos de BFS presentados en las Tablas 1 y 2 40 también se ilustran gráficamente en las Figuras 1-2.

Ejemplo 1 (comparativo)

Se instalaron una pluralidad de hilos de UHMWPE altamente orientados de 1.100 denier que tenían una tenacidad de 39 g/denier sobre la fileta de desenrollado de una revestidora de impregnación unidireccional. Los hilos se desenrollaron y se revistieron en línea con 17% en peso de una dispersión acuosa de poliuretano, a base de poliéster aniónico alifático. Los hilos no se lavaron, trajeron con plasma ni se sometieron a ningún otro tratamiento superficial antes de la aplicación del revestimiento de poliuretano. El revestimiento de poliuretano se secó a 120°C y los hilos se formaron en un preimpregnado unidireccional de 2 capas que tenía una densidad de área de 53 g/m². En este Ejemplo 1, se apilaron 76 de estos preimpregnados de 2 capas y se moldearon a 132°C (270°F) y 18,6 MPa (2.700 psi) en una placa de 9,76 kg/m² (ksm) (2,0 psf (lb/ft²)). Como se muestra en la Tabla 1 a continuación, no hubo demora en el Ejemplo 50 1 entre el tratamiento del hilo y el procedimiento de revestimiento para formar los preimpregnados unidireccionales.

Ejemplos 2-4 (comparativos)

Se instalan una pluralidad de hilos de UHMWPE altamente orientados de 1.100 denier que tenían una tenacidad de 39 g/denier en la fileta de desenrollado de una revestidora de impregnación unidireccional. Los hilos se desenrollan y se lavan con agua desionizada para retirar sustancialmente su acabado superficial de fibra preexistente. Los hilos 55 lavados se secan y después se tratan en línea en un tratador de plasma a presión atmosférica mantenido a 101 kPa (760 mm Hg) en donde se someten a un flujo de tratamiento con plasma de 67 vatios/0,093 m²/min (67 vatios/pie²/minuto) en una atmósfera que comprende 90% de gas argón y 10% de oxígeno. A continuación, los hilos tratados con plasma se revisten en línea con la misma dispersión acuosa de poliuretano a base de poliéster aniónico alifático que

se utilizó en el Ejemplo 1, sin demora entre el tratamiento con plasma y los procedimientos de revestimiento con poliuretano. En cada ejemplo, los hilos se revisten con 17% en peso del poliuretano para producir un preimpregnado unidireccional. El revestimiento de poliuretano se seca a 120°C.

5 En el Ejemplo 2, los hilos se formaron en un preimpregnado unidireccional de 2 capas que tenía una densidad de área de 53 g/m², y 76 de estos preimpregnados de 2 capas se apilaron y moldearon a 132°C (270°F) y 18,6 MPa (2.700 psi) en una placa de 9,76 kg/m² (ksm) (2,0 psf (lb/pie²)).

En el Ejemplo 3, los hilos se formaron en preimpregnados unidireccionales de 2 capas que tenían una densidad de área de 35 g/m² y 118 de estos preimpregnados de 2 capas se apilaron y moldearon a 132°C (270°F) y 18,6 MPa (2.700 psi) en una placa de 9,76 kg/m² (ksm) (2,0 psf (lb/pie²)).

10 En el Ejemplo 4, los hilos se formaron en preimpregnados unidireccionales de 2 capas que tenían una densidad de área de 35 g/m² y 118 de estos preimpregnados de 2 capas se apilaron y moldearon a 138°C (280°F) y 18,6 MPa (2.700 psi) en una placa de 9,76 kg/m² (ksm) (2,0 psf (lb/pie²)).

15 Cada placa de 9,76 kg/m² (2,0 psf) respectiva se ensayó después en cuanto a la firma de la cara posterior contra una bala FMJ de 9 mm según las condiciones descritas a continuación. Como se muestra en la Tabla 1 a continuación, para cada uno de los Ejemplos 2-4, no hubo demora entre el tratamiento del hilo y el proceso de revestimiento para formar los preimpregnados unidireccionales.

Ejemplos 5-11

Etapa 1

20 Una pluralidad de hilos de UHMWPE altamente orientados de 1.100 denier que tienen una tenacidad de 39 g/denier se instalan en la fileta de desenrollado de una línea de tratamiento de fibras independiente en lugar de instalarse en una revestidora de impregnación unidireccional como en los Ejemplos 1-4. Los hilos se desenrollan y se lavan con agua desionizada para retirar sustancialmente su acabado superficial de fibra preexistente. Los hilos lavados se secan y después se tratan en un tratador de plasma a presión atmosférica mantenido a 101 kPa (760 mm Hg) en el que se someten a un flujo de tratamiento con plasma como se especifica en la Tabla 2 en una atmósfera que comprende 90% de gas argón y 10% de oxígeno. Los hilos tratados con plasma se revisten luego en la línea de tratamiento de fibras con una pequeña cantidad, es decir, aproximadamente 2% en peso, de la misma dispersión acuosa de poliuretano a base de poliéster aniónico alifático que se utilizó en los Ejemplos 1-4. El revestimiento de poliuretano de los hilos se seca luego a 120°C y los hilos revestidos secos se vuelven a enrollar en carretes (un carrete por extremo de hilo) en lugar de formarlos directamente en preimpregnados unidireccionales.

30 Etapa 2

Después de una demora de 2 semanas u 8 semanas, cada hilo revestido formado en la Etapa 1 se instala en la fileta de desenrollado de una revestidora de impregnación unidireccional como en el Ejemplo 1. El tiempo de demora para cada Ejemplo se especifica en la Tabla 2. Los hilos se desenrollan y se revisten en línea con un 15% en peso adicional de la misma dispersión acuosa de poliuretano, a base de poliéster aniónico alifático. Los revestimientos de poliuretano se secan después a 120°C, en donde los hilos se forman en preimpregnados unidireccionales de 2 capas que tienen densidades de área de 53 g/m².

35 En cada uno de estos Ejemplos respectivos, 76 de cada preimpregnado de 2 capas se apilaron y moldearon a 132°C (270°F) y 18,6 MPa (2.700 psi) en una placa de 9,76 kg/m² (ksm) (2,0 psf (lb/pie²)).

40 Los Ejemplos 8, 9 y 10 son los mismos que los Ejemplos 5, 6 y 7, respectivamente, excepto por la duración de la demora entre el tratamiento de la fibra y su conversión en un preimpregnado de 2 capas revestido. El Ejemplo 9 es el mismo que el Ejemplo 6, excepto que en el Ejemplo 9 la demora entre el tratamiento del hilo y el proceso de revestimiento UD fue más larga. El Ejemplo 11 es el mismo que el Ejemplo 6, excepto que en el Ejemplo 11 la demora entre el moldeo de la placa de 9,76 kg/m² (2,0 psf) y el ensayo de la firma de la cara posterior fue más larga.

45 Cada placa de 9,76 kg/m² (2,0 psf) respectiva se ensayó después en cuanto a la firma de la cara posterior contra una bala FMJ de 9 mm según las condiciones descritas a continuación.

Medida de la firma de la cara posterior

50 El método estándar para medir la BFS de armaduras blandas se describe en el Estándar NIJ 0101.04, Tipo IIIA, donde se coloca una muestra de armadura en contacto con la superficie de un material de soporte de arcilla deformable. Este método NIJ se utiliza convencionalmente para obtener una aproximación o predicción razonable de la BFS real que puede esperarse durante un evento balístico en el uso de campo para armaduras que descansan directamente sobre o muy cerca del cuerpo del usuario. Sin embargo, para armaduras que no descansan directamente sobre o muy cerca del cuerpo o la cabeza del usuario, se obtiene una mejor aproximación o predicción de la BFS real separando la armadura de la superficie del material de soporte de arcilla deformable. Por consiguiente, los datos de la firma de la cara posterior identificados en las Tablas 1 y 2 no se midieron mediante el método del Estándar NIJ 0101.04, Tipo IIIA.

En su lugar, se empleó un método de nuevo diseño que es similar al método de la Norma NIJ 0101.04, Tipo IIIA, pero en lugar de colocar el artículo de material compuesto directamente sobre un bloque plano de arcilla, el material compuesto se separó del bloque de arcilla en 12,7 mm (½ pulgada) insertando un elemento espaciador de aluminio mecanizado a medida entre el artículo de material compuesto y el bloque de arcilla. El elemento espaciador mecanizado a medida comprendía un elemento que tenía un borde y una cavidad interior definida por dicho borde en donde la arcilla estaba expuesta a través de la cavidad, y en donde el espaciador estaba colocado en contacto directo con la superficie frontal de la arcilla. Se dispararon proyectiles contra los artículos de material compuesto en ubicaciones diana correspondientes a la cavidad interior del espaciador. Los proyectiles impactaron con el artículo de material compuesto en ubicaciones correspondientes a la cavidad interior del espaciador, y cada impacto de proyectil causó una depresión mensurable en la arcilla. Todas las mediciones de BFS en las Tablas 1 y 2 hacen referencia solo a la profundidad de la depresión en la arcilla según este método, y no tienen en cuenta la profundidad del elemento espaciador, es decir, las mediciones de BFS en las Tablas no incluyen la distancia entre el material compuesto y la arcilla. Este método se describe con más detalle en la solicitud de patente internacional WO2013/074182. Todos los ensayos de la firma de la cara posterior se realizaron a una temperatura ambiental de aproximadamente 22°C (aproximadamente 72°F).

TABLA 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Flujo de plasma W/0,093 m ² /min (W/pie ² /min)	N/D	67 (67)	67 (67)	67 (67)
Demora entre el tratamiento y el proceso de revestimiento UD (semanas)	0	0	0	0
Demora entre el proceso de revestimiento UD y el moldeado (semanas)	4	4	4	4
Demora entre el moldeado y el ensayo (semanas)	4	4	4	4
Densidad de área de fibra (FAD) g/m ²	53	53	35	35
Intervalo de velocidad del proyectil m/s (ft/s)	431-439 (1.414-1.439)	429-440 (1.399-1.443)	435-441 (1.426-1.448)	435-442 (1.427-1.451)
Velocidad media del proyectil m/s (ft/s)	433 (1.420,5)	434 (1.424,75)	437 (1.434,875)	439 (1.438,67)
Intervalo de BFS (mm)	9,0-13,0	1,0-2,0	1,0-3,0	1,0-3,0
BFS media (mm)	11,125	1,125	2,25	1,5

TABLA 2

	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Flujo de plasma W/0,093 m ² /min (W/pie ² /min)	53 (53)	16 (16)	27 (27)	53 (53)	16 (16)	27 (27)	16 (16)
Demora entre el tratamiento y el proceso de revestimiento UD (semanas)	2	2	2	8	8	8	2
Demora entre el proceso de revestimiento UD y el moldeado (semanas)	4	4	4	4	4	4	4
Demora entre el moldeado y el ensayo (semanas)	4	4	4	4	4	4	16

	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Densidad de área de fibra (FAD) g/m ²	53	53	53	53	53	53	53
Intervalo de velocidad del proyectil m/s (ft/s)	433-439 (1.419-1.441)	435-444 (1.427-1.458)	436-441 (1.429-1.446)	430-434 (1.411-1.424)	429-436 (1.406-1.429)	434-440 (1.423-1.445)	433-441 (1.419-1.446)
Velocidad media del proyectil m/s (ft/s)	436 (1.431,25)	438 (1.437,25)	438 (1.435,5)	432 (1.417,25)	432 (1.417,5)	437 (1.434,5)	438 (1.435,75)
Intervalo de BFS (mm)	1,0-3,0	3,0-4,0	2,0-3,0	1,0-2,0	2,0-2,0	2,0-3,0	3,0-4,0
BFS media (mm)	2,0	3,75	2,75	1,25	2,0	2,75	3,50

Conclusiones

Como resultado del lavado del hilo y el tratamiento con plasma, así como del revestimiento que protege el tratamiento con plasma del deterioro con el tiempo, se espera que los materiales compuestos fabricados a partir de los hilos tratados proporcionen los mismos beneficios que los materiales compuestos formados a partir de hilos lavados y tratados con plasma de manera similar que no se revisten pero que se fabrican inmediatamente en materiales compuestos después del tratamiento con plasma de los hilos. Tales beneficios incluyen particularmente la mejora en la firma de la cara posterior de los materiales compuestos formados a partir de los mismos.

- 5 Los datos de BFS que se muestran en las Tablas 1 y 2 demuestran que cada uno de los tratamientos estándar del hilo en línea, el tratamiento fuera de línea seguido dos semanas más tarde del revestimiento del hilo y la conversión del preimpregnado y el tratamiento fuera de línea seguido al menos ocho semanas después (20 semanas en el Ejemplo 11) de revestimiento de hilo y conversión de preimpregnado, conducen todos a un rendimiento balístico equivalente. En comparación, las muestras de fibra sin tratar del Ejemplo Comparativo 1 tienen claramente un rendimiento de la firma de la cara posterior inferior en relación con todas las demás muestras. Por consiguiente, se puede concluir que 10 las fibras que se tratan y revisten según el procedimiento de la invención pueden almacenarse durante varias semanas para un uso futuro y se espera que rindan igual que las fibras que se convierten en materiales compuestos resistentes a la balística inmediatamente después del tratamiento con plasma. Además de conservar estos beneficios del tratamiento, el revestimiento protector también mejora la procesabilidad de la fibra al prevenir o reducir la acumulación de estática en la superficie de la fibra, mejorando la cohesión del haz de fibras y proporcionando una buena lubricación 15 de la fibra.

20 Si bien la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:

a) proporcionar una o más fibras altamente orientadas, teniendo cada una de dichas fibras altamente orientadas una tenacidad mayor que 27 g/denier y teniendo al menos algunas áreas superficiales expuestas que están al menos parcialmente exentas de un acabado superficial de fibra;

b) tratar las superficies de las fibras expuestas en condiciones eficaces para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras, comprendiendo dichas condiciones tratamiento corona o tratamiento con plasma; y

c) aplicar un revestimiento protector sobre al menos una parte de las superficies de las fibras tratadas para formar de ese modo fibras tratadas y revestidas, en donde el revestimiento protector comprende 3% en peso o menos en base al peso de la fibra más el peso del revestimiento protector, y en donde el revestimiento protector se aplica a fibras individuales.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende proporcionar una pluralidad de fibras tratadas y revestidas producidas en la etapa c), aplicar opcionalmente un material aglutinante polimérico sobre al menos una parte de dichas fibras, y producir una tela tejida o no tejida a partir de dicha pluralidad de fibras.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde antes de la etapa a), las fibras se lavan para retirar al menos una parte del acabado superficial de la fibra de las superficies de la fibra de modo que parte de la superficie de la fibra subyacente quede expuesta.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde la retirada del acabado superficial de la fibra se logra (i) haciendo pasar una red o una matriz continua de fibras generalmente paralelas a través de boquillas de agua a presión para retirar físicamente el acabado de las fibras; o bien (ii) lavando las fibras únicamente con agua.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el revestimiento protector se aplica sobre las superficies de las fibras tratadas inmediatamente después de la etapa de tratamiento b).

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el revestimiento protector comprende menos que 1% en peso en base al peso de la fibra más el peso del revestimiento protector.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además hacer pasar las fibras tratadas y revestidas a través de uno o más secadores para secar el revestimiento sobre las fibras tratadas y revestidas.

8. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el material aglutinante polimérico se aplica en una cantidad de 5 a 30% en peso de las fibras más el peso del revestimiento.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende además una etapa de enrollar la fibra altamente orientada revestida y tratada en un carrete o paquete para ser almacenada para su uso posterior.

10. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en donde el revestimiento protector es un monómero, oligómero, polímero o resina.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el revestimiento protector es un polímero que es un polímero inorgánico, o en donde el revestimiento protector es un monómero.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el revestimiento protector reviste o encapsula sustancialmente cada fibra individual, cubriendo de ese modo toda o sustancialmente toda el área superficial de la fibra.

13. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además las etapas de

d) hacer pasar las fibras tratadas y revestidas a través de uno o más secadores para secar el revestimiento sobre las fibras tratadas y revestidas, o dejar que el revestimiento se seque al aire; y después

e) almacenar las fibras para su uso posterior enrollándolas en un carrete o paquete.

14. Un material compuesto fibroso producido por el procedimiento de la reivindicación 11.

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el revestimiento protector se aplica como una dispersión acuosa de poliuretano de poliéster aniónico, o una dispersión acuosa de poliuretano a base de poliéster alifático, o una dispersión acuosa de poliuretano a base de poliéster aniónico alifático; preferiblemente en donde el revestimiento protector se aplica como una dispersión de poliuretano aniónico a base de poliéster alifático que tiene un módulo de 6.895 kPa (1.000 psi) o más, o preferiblemente 7.584 kPa (1.100 psi) o más.

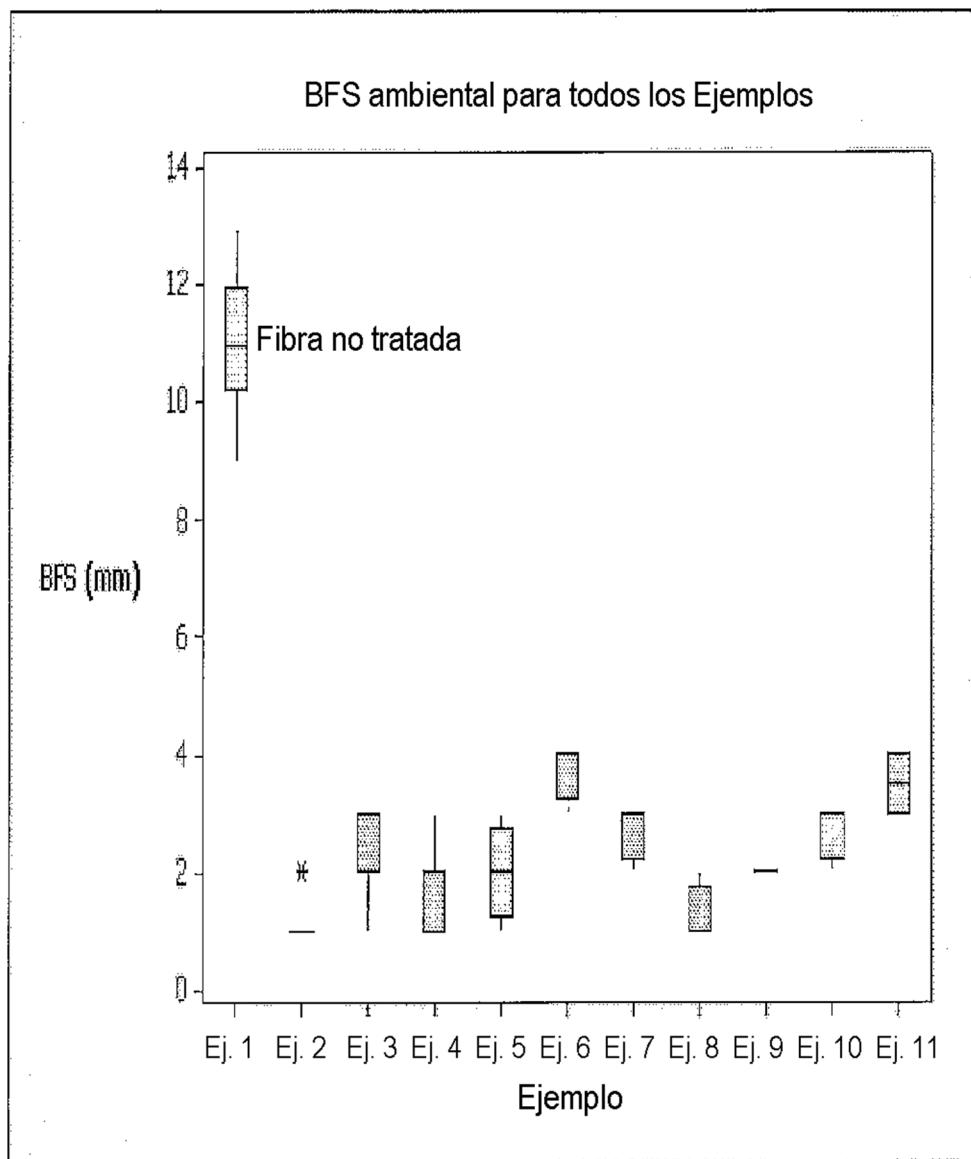


FIG. 1

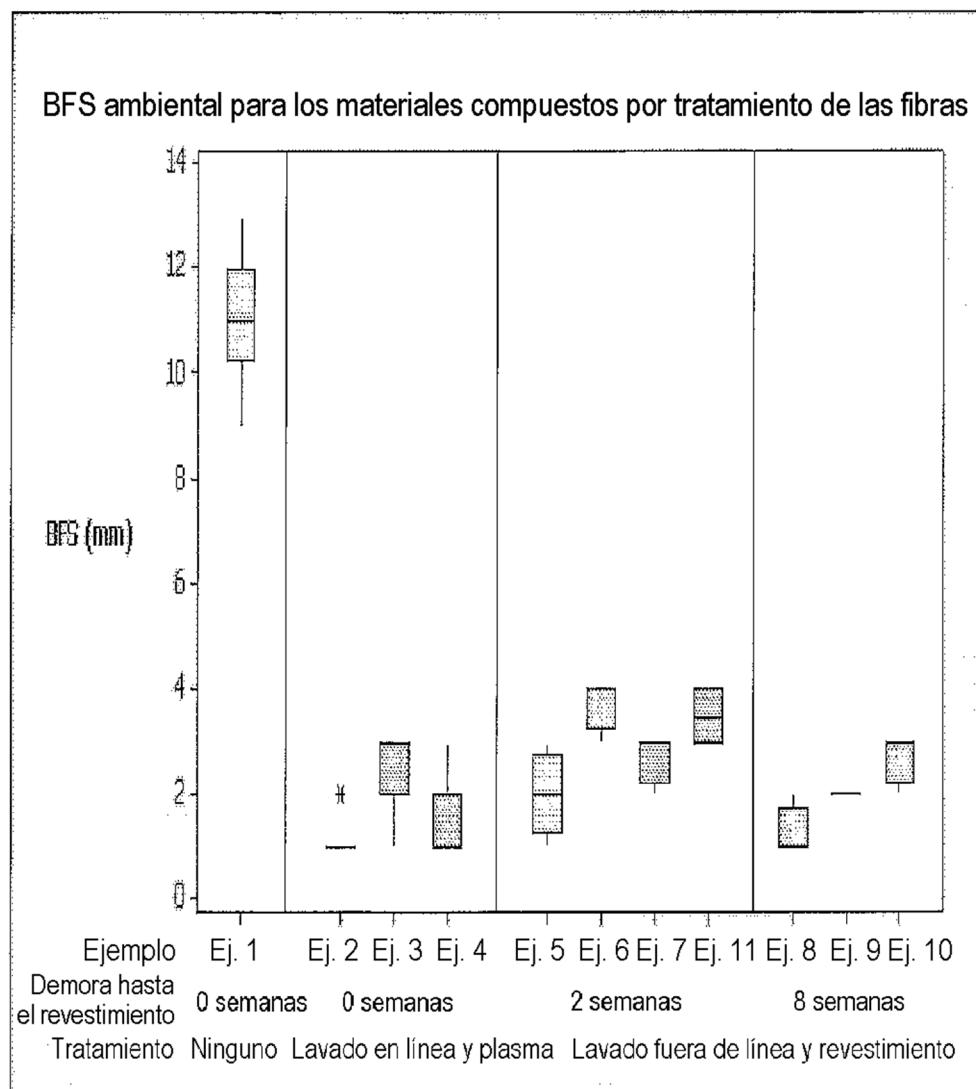


FIG. 2